

B33

⑤1

Int. Cl.: C 08 f, 27/12

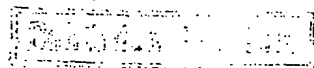
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b4, 27/12



⑩

⑪

Offenlegungsschrift 1800 712

⑫

Aktenzeichen: P 18 00 712.0

⑬

Anmeldetag: 2. Oktober 1968

⑭

Offenlegungstag: 22. Mai 1969

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 3. Oktober 1967

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 672469

⑤4

Bezeichnung: Mischpolymerisatester, Verfahren zu deren Herstellung und flüssige Kohlenwasserstoffmassen, die diese enthält

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Mobil Oil Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Wiegand, Dr. Ernst; Niemann, Dipl.-Ing. Walter; Kohler, Dr. Maria; Gernhardt, Dipl.-Ing. Claus; Patentanwälte, 8000 München und 2000 Hamburg

⑦2

Als Erfinder benannt:

Andress jun., Harry John, Pitman; Gee, Paul Yoke Chan, Woodbury; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1800712

ORIGINAL INSPECTED

5. 69 909.821/1063

9/100

Verschiedene Stoffe sind bisher als Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit für flüssige Kohlenwasserstoffe bekannt. Beispielsweise ist in der amerikanischen Patentschrift 2 977 334 die Verwendung von bestimmten Äthylen-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisatderivaten als Modifizierungsmittel für den Stockpunkt beschrieben. Diese Derivate sind jedoch aus dem Mischpolymerisat schwierig herzustellen. Bei dem Verfahren kommt die Umwandlung in einen Halbester oder ein Halbamid zur Anwendung, woran sich die Umsetzung der verbliebenen Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder der Ester- oder Amidgruppen anschliesst. Selbstverständlich ist hierzu ein erheblicher Aufwand von Zeit und Gerätschaften erforderlich.

909821/1063

In der amerikanischen Patentschrift 2 978 395 ist die Verwendung von Mischpolymerisaten aus Styrol und ungesättigten Estern als Erniedrigungsmittel für den Stockpunkt beschrieben. Diese Mischpolymerisate werden hergestellt, indem die Reaktionsteilnehmer einer Bestrahlung ausgesetzt werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der begrenzten radiochemischen Umwandlungen und deshalb, weil allgemein in der Industrie chemische Polymerisationsverfahren bevorzugt werden, nicht sehr anziehend.

Diese Zusätze erwiesen sich auch wie verschiedene andere Zusätze unzufriedenstellend, wenn die zu behandelnden Kohlenwasserstoffe über einen ziemlich weiten Bereich sieden. Weiterhin erwiesen sich einige Verbesserungsmittel für die Fließfähigkeit bei bestimmten Arten von Ölen wirksam, während sie eine weit begrenztere Verbesserung bei anderen Arten bringen. Insbesondere würde die Anwendung eines Fließfähigkeitsverbesserungsmittels für flüssige Kohlenwasserstoffe sehr günstig sein, die z.B. im Bereich von etwa 25° bis etwa 540°C sieden, wobei die Fließmittelverbesserungsmittel auch bei verschiedenen Arten von Ölen wirksam sind, beispielsweise Rohölen oder Erdölrückstandsölen.

Es wurde nun eine Klasse von Stoffen gefunden, die ausserst wirksam als Stockpunkterniedriger sind und die leicht hergestellt werden können. Diese Materialien sind die Ester von Styrol-Maleinsäureanhydrid, die mehr als 20 Kohlenstoffatome im Alkylteil enthalten. Sie brauchen nur in relativ geringen Menge in den Kohlenwasserstoffmassen verwendet werden.

und ergeben dennoch eine zufriedenstellende Verbesserung der Fließfähigkeit.

Gemäß der Erfindung können diese Ester wirksam in flüssigen Kohlenwasserstoffmassen als Stockpunkterniedriger und Fließfähigkeitsverbesserungsmittel in einer Menge von etwa 0,001 % bis etwa 1 %, bevorzugt etwa 0,01 % bis etwa 0,5 %, auf das Gewicht bezogen, des Gesamtgewichtes der flüssigen Kohlenwasserstoffmasse verwendet werden. Die bevorzugten Ester sind diejenigen mit 20 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

Die Ester werden durch Copolymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid und anschließende Veresterung des erhaltenen Mischpolymerisates mit einem gesättigten aliphatischen Alkohol mit mindestens 20 Kohlenstoffatomen im Molekül hergestellt.

Die flüssigen, gemäß der Erfindung zu verbessernden Kohlenwasserstoffe können aus sämtlichen Kohlenwasserstoffen bestehen, bei denen eine Verbesserung der Fließfähigkeit günstig ist. Ein Gebiet einer spezifischen Anwendung besteht erfindungsgemäß in der Verbesserung von flüssigen Kohlenwasserstoffen, die bei Temperaturen von etwa 25 bis etwa 540°C siedend. Von besonderer Bedeutung ist die Behandlung von Erdöldestillatölen, die Stock- und Fließpunkte oberhalb etwa 25°C besitzen und die bis hinauf zur einer Temperatur von etwa 400°C oder höher siedend. Es ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß der Ausdruck " Destillatöle " nicht auf Straight-run-Destillatfraktionen beschränkt ist. Die Destillatöle können Straight-run-Destillate, katalytisch oder thermisch einschliesslich

Hydrocrackung, gecrackte Destillatöle oder Gemische von Straight-run-Destillatölen, Naphthas und dergl. mit gecrackten Destillatmassen sein. Weiterhin können derartige Öle gemäß üblichen technischen Verfahren behandelt sein, beispielsweise saurer oder alkalischer Behandlung, Hydrierung, Lösungsmittelraffinierung, Tonbehandlung und dergl..

Die Destillatöle zeigen eine relativ niedrige Viskosität, einen niedrigen Stockpunkt und dergl.. Die Haupteigenschaft, die jedoch diese Kohlenwasserstoffe charakterisiert, besteht in ihrem Destillationsbereich. Wie vorstehend ausgeführt, liegt dieser Bereich bevorzugt zwischen etwa 25°C und etwa 400°C. Selbstverständlich fällt der Destillationsbereich jedes einzelnen Öles in einen engeren Siedebereich, fällt jedoch dennoch innerhalb der vorstehend aufgeführten Grenzen. In gleicher Weise siedet jedes Öl im wesentlichen und kontinuierlich innerhalb seines Destillationsbereiches.

Wie vorstehend ausgeführt, haben die hinsichtlich der Fließfähigkeitseigenschaften durch die Verwendung der Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung verbesserten flüssigen Kohlenwasserstoffmassen eine breite Anwendbarkeit auf flüssige Kohlenwasserstoffmassen in Form von Rohölen oder Erdölrückstandsölen. Somit hat die Erfindung auf die Fließfähigkeitseigenschaften von sehr stark wachshaltigen Erdölrückstandsölen, beispielsweise dem Rückstand der nordafrikanischen Rohöle, der als Zelten bezeichnet wird, oder ähnlichen Erdölen, die oberhalb etwa 340°C sieden und Stockpunkte oberhalb 25°C

haben, eine breite Anwendbarkeit. Eine andere spezifische Art eines Rohöls, worauf die vorliegende Erfindung eine breite Anwendbarkeit besitzt, stellen die Amal-Rohöle dar.

Wie vorstehend angegeben, bestehen die neuen Fließfähigkeitsverbesserer gemäß der Erfindung aus Estern von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisaten, die mindestens 20 Kohlenstoffatome im Alkylteil enthalten. Im allgemeinen wird die Polymerisationsumsetzung zur Herstellung der vorstehend aufgeführten Mischpolymerisate bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 250°C und bevorzugt von etwa 100°C bis etwa 200°C in Gegenwart eines organischen Peroxyds als Katalysator, beispielsweise Benzoylperoxyd oder Di-tert.-butylperoxyd in ausreichender Menge, damit die Polymerisation stattfindet, durchgeführt. Geringe Mengen des Katalysators reichen im allgemeinen zu diesem Zweck aus, beispielsweise Mengen von etwa 0,1% bis etwa 10 Gew.-% des Polymerisationsgemisches. Zur Herstellung der Mischpolymerisatester werden 1 Mol Styrol und 1 Mol Maleinsäureanhydrid der Mischpolymerisation unterworfen. Anschliessend werden zu dem Reaktionsgemisch 1 oder 2 Mol eines gesättigten geradkettigen Alkohols mit mindestens 20 Kohlenstoffatomen zugegeben, durch den sich in Gegenwart eines sauren Katalysators die Veresterung des Mischpolymerisats ergibt.

Die folgenden Werte und Beispiele dienen zur Erläuterung der Herstellung der neuen Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung und für deren Wirksamkeit zur Verbesserung der Fließfähigkeitseigenschaften von flüssigen Kohlenwasserstoffmassen.

Die Erfindung ist jedoch nicht auf die speziellen Mischpolymerisatester oder die speziellen flüssigen Kohlenwasserstoffmassen, die diese Mischpolymerisatester enthalten, wie sie nachfolgend angegeben sind, beschränkt. Verschiedene Modifizierungen dieser Massen, wie sie vorstehend aufgeführt wurden, können angewandt werden und sind für den Fachmann selbstverständlich.

Beispiel 1

Herstellung des Dibehenylesters (Docosanylester) des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats

26 g (0,25 Mol) Styrol, 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid, 0,5 g Benzoylperoxyd und 200 g Xylol als Verdünnungsmittel wurden unter Rühren auf eine Temperatur von etwa 135°C während etwa 4 Stunden erhitzt. 165 g (0,5 Mol) Behenylalkohol von technischer Reinheit und 7 g p-Toluolsulfonsäure wurden dann zu dem Reaktionsgemisch zugegeben und das erhaltene Gemisch unter Rückfluß auf eine Temperatur von etwa 200°C unter Rühren erhitzt. Das erhaltene Produkt enthielt den Dibehenylester (Docosanylester) des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

Beispiel 2

Herstellung des Dieicosanylestere des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats

26 g (0,25 Mol) Styrol, 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid, 0,5 g Benzoylperoxyd und 200 g Xylol als Verdünnungsmittel wurden unter Rühren auf eine Temperatur von etwa 115°C

während etwa 4 Stunden erhitzt. 150 g (0,5 Mol) 1-Eicosanol von technischer Reinheit und 6 g p-Toluolsulfonsäure wurden dem Reaktionsgemisch zugegeben und das erhaltene Gemisch unter Rückfluß auf eine Temperatur von etwa 220°C erhitzt. Das erhaltene Produkt enthielt den Dieicosanylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

Beispiel 3

Herstellung des Didocosanylesters des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats

26 g (0,25 Mol) Styrol, 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid, 0,5 Mol Benzoylperoxyd und 200 g Xylol als Verdünnungsmittel wurden unter Rühren auf eine Temperatur von etwa 118°C während etwa 4 Stunden erhitzt. 165 g (0,5 Mol) 1-Didocosanol von technischer Reinheit und 6 g p-Toluolsulfonsäure wurden zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch zugegeben und unter Rückfluß auf eine Temperatur von etwa 225°C erhitzt. Das erhaltene Produkt enthielt den Didocosanylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

Beispiel 4

Herstellung des Ditetracosanylesters des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats

13 g (0,125 Mol) Styrol, 12,25 g (0,125 Mol) Maleinsäureanhydrid, 0,25 g Benzoylperoxyd und 100 g Xylol als Verdünnungsmittel wurden unter Rühren auf eine Temperatur von

etwa 100°C während etwa 2 Stunden erhitzt. 88 g (0,25 Mol) 1-Tetracosanol von technischer Reinheit und 5 g p-Toluolsulfonsäure wurden zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch zugegeben und unter Rückfluß auf eine Temperatur von etwa 215°C erhitzt. Das erhaltene Produkt enthielt den Ditetracosanylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

Beispiel 5

Herstellung des Monobehenylesters des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats

26 g (0,25 Mol) Styrol, 24,5 g (0,25 Mol) Maleinsäureanhydrid, 0,5 g Benzoylperoxyd und 200 g Toluol als Verdünnungsmittel wurden unter Rühren auf eine Temperatur von etwa 100°C während etwa 3 Stunden erhitzt. 83 g (0,25 Mol) Behenylalkohol von technischer Reinheit und 5 g p-Toluolsulfonsäure wurden zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch zugesetzt und unter Rückfluß auf eine Temperatur von etwa 205°C erhitzt. Das erhaltene Produkt enthielt den Monobehenylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats.

Die einzelnen entsprechend den vorstehenden Beispielen 1 bis 5 hergestellten Mischpolymerisatester wurden dann in ein Amal-Rohöl eingemischt und einer Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung ihrer Wirksamkeit als Fließfähigkeitsverbesserer unterworfen. Das Amal-Rohöl bestand aus einem hochparaffinischen, wachsartigen Rohöl mit niedrigem Schwefelgehalt und hohem Asphaltengehalt aus Libyen in Afrika. Die

gleichen Versuche wurden auch mit einem Amal-Rückstandsbrennöl zur Bestimmung der Wirksamkeit der vorliegenden Mischpolymerisatester als Fließfähigkeitsverbesserer durchgeführt.

Mit den Estermischpolymerisaten gemäß den vorstehenden Beispielen 1 bis 5 mit einer Minimalzahl von 20 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen wurde das Versuchsverfahren ASTM Nr. D-97 zur Bestimmung der jeweiligen Stockpunkte durchgeführt. Dieser Versuch wurde sowohl mit dem nichtbehandelten Öl als auch mit Proben des gleichen Öles durchgeführt, welche die angegebenen Konzentrationen der jeweiligen entsprechend den vorstehenden Beispielen 1 bis 5 hergestellten Mischpolymerisatester enthielten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Ergebnisse beim ASTM-Stockpunktversuch

(ASTM-Test Nr. D-97)

	Konzentration Gew.-%	Stockpunkt °C (°F)
Rohöl ohne Hemmstoffe	0	18,3 (65)
" " " + Verbindung von Beispiel 1	0,06	1,1 (30)
" " " + Verbindung von Beispiel 2	0,06	1,7 (35)
" " " + Verbindung von Beispiel 3	0,06	3,9 (25)
Rohöl ohne Hemmstoffe	0	21 (70)
" " " + Verbindung von Beispiel 4	0,06	3,9 (25)
" " " + Verbindung von Beispiel 5	0,10	1,7 (35)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff	0	38 (100)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff + Verbindung von Beispiel 1	0,10	18,3 (65)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff + Verbindung von Beispiel 2	0,10	29,4 (85)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff + Verbindung von Beispiel 3	0,10	24 (75)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff + Verbindung von Beispiel 4	0,10	24 (75)
Rückstandsöl ohne Hemmstoff + Verbindung von Beispiel 5	0,50	26,7 (80)

909821/1063

1800712

Es ergibt sich aus den Werten der vorstehenden Tabelle I, daß die Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung als Fließfähigkeitsverbesserungsmittel für flüssige Kohlenwasserstoffatome hoch wirksam sind. Selbstverständlich variieren die Ergebnisse entsprechend den spezifisch eingesetzten Mischpolymerisatestern. Um irgendeine gewünschte Verbesserung zu erzielen, können sämtliche der vorstehenden Mischpolymerisatester in sehr geringen Mengen eingesetzt werden. Andere können wirksam in den vorstehend aufgeführten für die Praxis geeigneten Konzentrationen von etwa 0,01 bis etwa 0,5 %, bezogen auf das Gewicht der flüssigen Kohlenwasserstoffmasse, verwendet werden.

Um zu Vergleichszwecken die vorstehend erwähnte kritische Bedeutung der Kettenlänge des zur Herstellung der Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung verwendeten Ester aufzuzeigen, die mindestens 20 Kohlenstoffatome im Alkylteil enthalten, wurde der Di-1-octadecylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats einzeln in Einzelproben der vorstehend aufgeführten Amal-Rohöle und Rückstandsöle eingemischt und gleichfalls dem vorstehenden Stockpunktversuch nach ASTM D-97 unterworfen und mit dem nichtversetzten Öl verglichen. Es zeigte sich, daß keine signifikante Verbesserung des Stockpunktes erzielt wurde. Es ergibt sich hieraus, daß keine signifikante Verbesserung der Fließfähigkeitseigenschaften, die sich durch die jeweiligen Werte des Stockpunktes zeigt, erzielt wird, wenn Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisatester ver-

wendet werden, die weniger als 20 Kohlenstoffatome in den jeweiligen Alkylanteilen enthalten.

Um weiterhin die Wirksamkeit der neuen Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung als Fließfähigkeitsverbesserungsmittel für flüssige Kohlenwasserstoffe aufzuzeigen, wurden die einzelnen Mischpolymerisatester dann in ein Amal-Rohöl der vorstehend beschriebenen Art eingemischt und einer Reihe von Untersuchungen zur Bestimmung der Fließfähigkeitseigenschaften durch Auswertung der konstanten Schergeschwindigkeiten (94 Sek.^{-1}) bei $4,4^\circ\text{C}$ (40°F) unterworfen. Bei diesem Versuch kommt ein Ferranti-Shirley-Viskosimeter zur Anwendung, bei dem der Kegel auf eine Platte ausreichend eng gesetzt wird, so daß sich elektrischer Kontakt ergibt. Der Kegel wird mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit von 5 Umdrehungen je Minute gedreht und das zur Beibehaltung dieser Geschwindigkeit erforderliche Drehmoment als Funktion der Zeit registriert. Dieser Versuch wurde sowohl mit dem nichtversetzten Öl als mit Proben des gleichen Öles durchgeführt, die die angegebenen Konzentrationen der jeweiligen, entsprechend den vorstehenden Beispielen 1 bis 5, hergestellten Mischpolymerisatester enthielten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Versuch mit konstanter Schergeschwindigkeit (94 Sek.^{-1}),
Untersuchung bei $4,4^\circ\text{C}$ (40°F) von in Amal-Rohöl eingemischten Zusätzen

Zusatz	Konzentration Gew.-%	Spitzen- scherbeanspruchung (Dyn/cm^2)	Viskosität nach 100 Sek. Scherung (Poise)
Rohöl ohne Hemmstoff	0,00	2550	9,1
" " " + Verbindung nach Beispiel 1	0,06	612	3,2
" " " " " "	0,00	3050	8,3
" " " + Verbindung nach Beispiel 2	0,06	758	4,4
" " " + Verbindung nach Beispiel 3	0,06	880	5,0
Rohöl ohne Hemmstoff	0,00	3480	8,3
" " " + Verbindung nach Beispiel 4	0,06	663	4,5
" " " + Verbindung nach Beispiel 5	0,06	1823	7,7

Es ergibt sich aus den Werten der vorstehenden Tabelle II, daß die Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung als Fließfähigkeitsverbesserungsmittel für flüssige Kohlenwasserstoffe auf der Basis der Untersuchung der konstanten Schergeschwindigkeit sehr wirksam sind.

Um zu Vergleichszwecken die vorstehend erwähnte kritische Bedeutung der Kettenlänge der zur Herstellung der Mischpolymerisatester gemäß der Erfindung verwendeten Ester aufzuzeigen,

909821/1063

die mindestens 20 Kohlenstoffatome im Alkylanteil enthalten, wurde der Di-1-octadecylester des Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats einzeln in eine weitere Probe des vorstehend aufgeführten Amal-Rohöles eingemischt und ebenfalls dem vorstehenden Versuch bei konstanter Schergeschwindigkeit unterworfen und mit dem nichtversetzten Öl verglichen. Es wurde festgestellt, daß keine signifikante Verbesserung der Fließfähigkeitseigenschaften erhalten wurde. Hieraus ergibt es sich, daß keine signifikante Verbesserung der Fließfähigkeitseigenschaften, die sich durch die Beurteilung der jeweiligen konstanten Schergeschwindigkeit zu erkennen gibt, erzielt wird, wenn Styrol-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisatester, die weniger als 20 Kohlenstoffatome in den jeweiligen Alkylanteilen enthalten, verwendet werden.

Die Erfindung wurde vorstehend anhand bevorzugter Ausführungsformen beschrieben ohne daß sie darauf begrenzt ist. Die hier aufgeführten flüssigen Kohlenwasserstoffmassen können auch andere Zusatzmaterialien enthalten, um den Wert dieser Massen für bestimmte, bekannte und spezifische Gesichtspunkte und Verwendungszwecke zu verbessern.

W. 13 817/68 13/RSP 18 00 712. oPatentansprüche

1. Mischpolymerisatester, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Mischpolymerisat von Styrol und Maleinsäureanhydrid als Säurekomponente und einem Alkohol mit wenigstens 20 Kohlenstoffatomen gebildet sind.

2. Ester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente des Esters 20 bis 24 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise aus der Dieicosanyl-, Monodocosanyl-, Didocosanyl- oder Ditetracosanylgruppe besteht.

3. Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisatestern nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Monomeren zur Bildung eines Mischpolymerisats mit Anhydridgruppen mischpolymerisiert werden und anschließend die Anhydridgruppen mit einem gesättigten aliphatischen Alkohol verestert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Maleinsäureanhydrid und Styrol der Mischpolymerisation unterwirft und die Veresterung mit einem Alkohol mit wenigstens 20 Kohlenstoffatomen ausführt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Alkohol mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen verwendet.

5. Flüssige Kohlenwasserstoffmassen, die einen flüssigen Kohlenwasserstoff und ein Verbesserungsmittel für die Fließfähigkeit, bestehend aus einem Mischpolymerisatester, enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischpolymerisatester aus einem Mischpolymerisat von Styrol und Maleinsäureanhydrid als Säurekomponente und einem Alkohol mit wenigstens 20 Kohlenstoffatomen gebildet ist.

6. Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkoholkomponente des Mischpolymerisatesters 20 bis 24 Kohlenstoffatome enthält und vorzugsweise aus der Diaicosanyl-, Monodocosanyl-, Didocosanyl- oder Ditetracosanylgruppe besteht.

7. Massen nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,001 bis 1 Gew.% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.% des Mischpolymerisatesters enthalten.